

過冷却された水の凍結に関する一現象

中 峠 哲 朗^{*}・坂 手 克 士^{*}・上 坂 秀 雄^{*}

Ice Formation from the Supercooled Water

Tetsuro NAKATAO, Katsushi SAKATE, and Hideo UESAKA

(Received Apr. 15, 1970)

Ice formation from the supercooled water is studied when water at 5°C in the cylinder of the diameter 3 cm is cooled through the copper bar from a heat source of -6°C and following results are obtained. (1) Supercooled water freezes suddenly into "quasi-ice", the writer named, in the time less than 10⁻⁵s. Quasi-ice may be small ice particles which are distributed in the water of 0°C. (2) Geometry of quasi-ice and ice at the surface of copper bar varies with time t as

$$H=0.29\exp(-t/6)+0.026\sqrt{t}$$

First term which is the geometry of quasi-ice decreases much more rapidly than that explained from the heat conduction. Second term which is the geometry of ice is fit to the calculation on the heat conduction.

1 序 論

結晶の生成にさいして不純物、温度環境、時間的要素などが大きく影響することはよく知られているが、問題が複雑であるためにあまり立ち入った研究はすめられていない。ふつうの物質では融点が常温から著しく異なるために、特に融点付近における原子の行動を研究することは行なわれていない。水はこの意味では絶好の研究対象となるのであるが、その分子結合がかなり厄介であるために通常の結晶研究からは除外されている。しかし氷の結晶生長の様子の中にも多分に一般的なものがふくまれていると思われるので、その観点から氷の結晶生長を調べることとした。

他方筆者は KCl 融液を急速に冷却して固化したとき得られる結晶について研究し、温度状態と結晶形との関係についてすでに報告した。これと類似した実験を水の凍結について試みる過程で、過冷却された水の凍結について興味ある結果が得られたので、それについて報告する。

2 実験装置

直径30mmの透明アクリル製円筒容器に水を入れ、これを底面中央部から冷却して氷をつくる。すなわち Fig. 1 (a)において電子冷凍素子より銅塊Aを通じて水を冷却する。T₁~T₁₁は熱電対による温度測定点で、熱電対は直径0.3mmの綿巻き銅コンスタンタン熱電対を用い、その測温接点は容器内壁と同一面になるようにしてある。Hは容器に軸方向の温度勾配をつけるための電熱線で、直径0.3mmのコンスタンタン線を用いた。この容器をほぼ0°Cの低温槽内に入れる。ランプとレンズを用いてほぼ平行光線をつくり、これで容器を照明し、低温装置の透明二重窓の外から容器内での氷の成長を観測する。観測を容易にするため、冷却操作を次のように定めた。すなわち、氷をつくるときは、容器内に約5°Cの水を入れて後、電子冷凍装置を用いて図の下部銅塊Cを冷却する。冷却を開始すると容器は電子冷凍装置と低温槽内の冷たい空気とによって冷却される。

* 応用物理学科

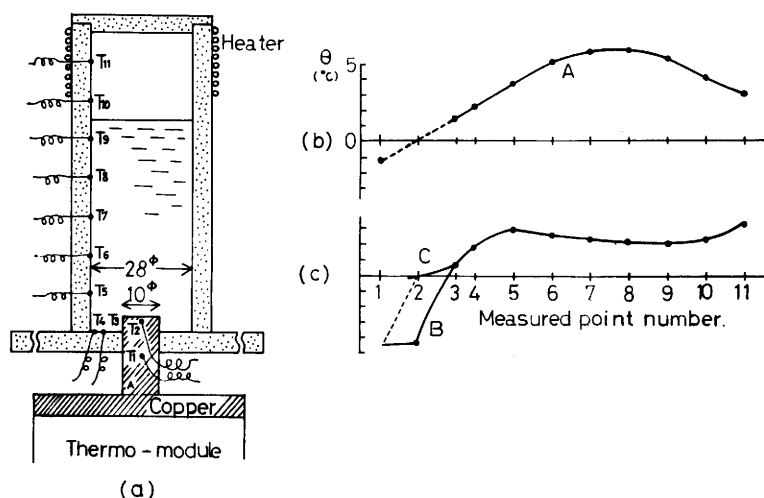


Fig. 1 Experimental apparatus (a) and the temperature distribution curves without heater operation (b) and with operation (c), where in (b) and (c), the measured points in the horizontal axis are located according to the distance along the inner surface of the vessel.

凍結直前における容器内の温度分布の概略は Fig. 1(b)(c) のようであり、曲線 A は電熱線 H を加熱しない状態、曲線 B は H を適当に加熱した状態に対応するものである。曲線 C は B の温度分布を測定した直後、水の凍結がおこったときのものである。曲線 A で熱電対 $T_9 \sim T_{11}$ の温度が低いのは、容器上端が低温装置内の空気により冷却されるための影響である。いづれにしても電子冷凍装置による冷却開始後 10min 位までの期間は熱電対 $T_6 \sim T_9$ の区間はほぼ 5°C に近く、まだ冷却されていないこと、および T_2 を除けば $T_1 \sim T_6$ 区間の水はほぼ直線的な温度分布をもつことがわかる。 T_2 の指示値については次節で詳しく触れる。また今後熱電対 T_1, T_2, \dots による温度測定値を簡単に T_1, T_2, \dots と書くこととする。

3 凍結現象の概要

電子冷却開始以来の各点の温度変化の様子は Fig. 2 に例示してある。熱電対 T_1 の温度指示変化は response time 5 min の指数型曲線に近い。凍結直前の過飽和状態では熱電対 T_2, T_3 の温度はほぼ同一で -7°C 程度であるが、凍

結と同時にその温度は瞬間的に上昇する。すなわち温度 T_2 は急激に上昇して -0.6°C に達し、その状態が 15 sec の間継続した後、かなり速やかに以前の温度に復旧する。このときの response time は 0.7 min 程度である。また温度 T_3 は急激に約 1°C の上昇を示す。

熱電対 T_2 の温度指示についてはかなり面倒な考察が必要である。すなわちこの熱電対は銅塊中に直径 1 mm の孔を明け、その中に直径 0.3 mm の綿巻き銅コンスタンタン熱電対を埋め込んでエポキシ樹脂で固定し、熱電対の測温接点は銅塊より

りも 1 mm 上に露出するようにしてある。銅塊の温度は曲線 T_6 よりわかるように非常に低いで、水の温度が上昇すると、水から熱電対 T_2 を通じて銅塊への熱流を生じ、したがって T_2 の温度測定値は、水の温度と銅塊の温度との中間値を示すこととなる。これを考慮すると、熱電対 T_2 付近の水は凍結すると同時に温度が上昇して、ほぼ 0°C になっていると推定することができる。

凍結にさいしての水成長の様子を肉眼で観察すると Fig. 3 のような結果が得られた。すなわち凍結開始時から時間を測ることとすると、 $t = 0$ において瞬間的に図の $t = 0$ の曲線の形の氷ができるが、これは完全な氷ではなく、透光度が僅かに氷より小さいような半透明物体が、この形に生じたと説明する方が妥当であるから、これをふつうの氷と区別するために、今後疑

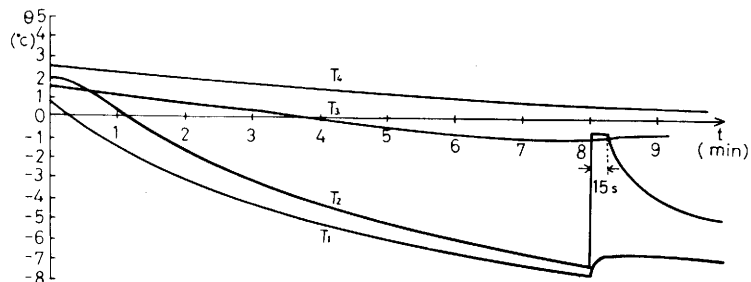


Fig. 2 Time variation of the temperature

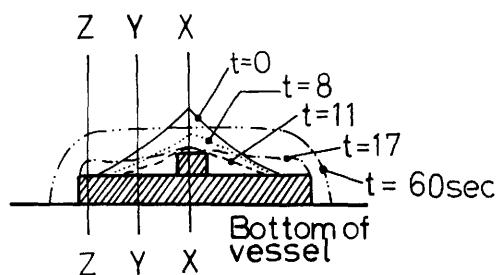


Fig. 3 Variation of the shape of quasi-ice in side-view

似氷と呼ぶ。疑似氷の存在は十分に注意してやっと判定される程度であり、したがって正確な形状、および縁部の位置は明瞭でない。また写真撮影では殆ど判別され難い。

この疑似氷の大きさ、形状は時間とともに変化し、 $t = 0 \sim 11 \text{ sec}$ での概略の形状はそれぞれ同図に示したようなものとなる。 $t = 17 \text{ sec}$ においては殆ど疑似氷の存在は認められず、ふつうの水結晶が銅塊表面にうすくできているようである。その後は水結晶がほぼ全面について一様に成長して $t = 60 \text{ sec}$ の曲線のようになる。ここで疑似氷がどのようなものであるかは現在不明であり、今後もっと詳細にしらべるが、以上の温度測定および肉眼観測の結果より推定される事情を考察しよう。

4 熱流分布と氷の成長

疑似氷の構造と、その形状の変化を考えるためにまづ容器内での温度分布、あるいはそれより推定される熱流の様子を考える。

4・1 凍結前の温度分布と熱流分布

この実験では水の内部における熱流を直接測定していないし、また氷の成長過程を乱さないために熱電対の配置を熱流計算に便利ようにすることもしなかった。容器内の正確な熱流分布を知ることはできない。しかし水結晶生成に関する問題を論ずるために熱流分布を考えることは重要であるので、現在の温度測定結果から熱流の状態を推定する方法を次のように試みる。いま観測時間中でもっとも温度変化の少ない、したがって容器内の熱的状态が定常状態に近い場合として凍結直前の時刻を考える。このとき Fig. 1 の温度測定結果を考慮すると容器底部付近の熱流線は Fig. 4 の細実線のようにあると思われる。

Fig. 2 の温度測定値より、熱電対 T_2 、 T_3 間および

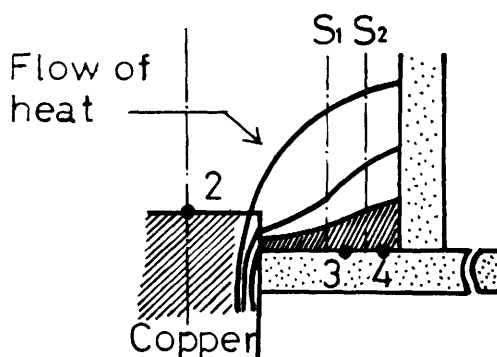


Fig. 4 A model of flow of heat in the cross section through the axis of the cylinder

T_3 、 T_4 間の熱流を知るために、図中斜線で示したような熱電対 T_3 、 T_4 付近の熱流束を考えよう。いま銅棒と熱電対 T_3 との中間に面 S_A を、熱電対 T_3 、 T_4 との中間に面 S_B をとり、考えている熱流束の S_A による断面積を S_{34} とする。 S_{23} 面の面積が直径 15 mm 、高さ 2 mm の円筒形であるとして、水の熱伝導率 $1.4 \times 10^{-8} \text{ CGS}$ を用いると、 T_2 面と T_3 面との間の熱流量は $q_{23} = 15.5 \times 10^{-8} \text{ cal/sec}$ となる。同様に S_{34} 面の面積が直径 20 mm 、高さ 4 mm の円筒形であるとして T_3 面と T_4 面との間の熱流は $q_{34} = 12.7 \times 10^{-8} \text{ cal/sec}$ となる。

この時刻においては銅塊付近の熱流分布はかなり安定しており、しかもこの付近には発熱源、吸熱源とも存在しないと考えてよいから、 $q_{23} = q_{34}$ となるのが当然予想される。Fig. 4 に示した容器内の熱流分布の推定が不正確であることを考慮すると、上に求めた q_{23} 、 q_{34} の値もかなり多くの誤差をふくむので、むしろ上記の q_{23} 、 q_{34} の計算法を修正して $q_{23} = q_{34}$ となるようにすることが妥当であると思われる。したがって

$$q_{23} = A_{23} \Delta T_{23}, \quad q_{34} = A_{34} \Delta T_{34}$$

と書き、 $t = -1 \text{ min}$ における ΔT_{23} と ΔT_{34} を用いたとき $q_{23} = q_{34}$ となるように A_{23} と A_{34} との関係を定めることができる。同様に考えると銅塊中の熱流についても

$$q_{12} = A_{12} \Delta T_{12}$$

と書き、図中斜線部の熱流が銅塊内を流れるものに対応させよう。このようにして、結局 $t = -1 \text{ min}$ において $q_{12} = q_{23} = q_{34}$ となるように A_{12} 、 A_{23} 、 A_{34} の相対値を定め、 A_{12} の代りに A と書くこと、次式が得られる。

$$q_{12} = A \Delta T_{12}, \quad q_{23} = 0.235 A \Delta T_{23}, \\ q_{34} = 0.082 A \Delta T_{34} \quad \dots\dots\dots (1)$$

いまこの表式を用いてそれぞれの温度測定点における熱流の時間変化を描くと Fig. 5 が得られる。

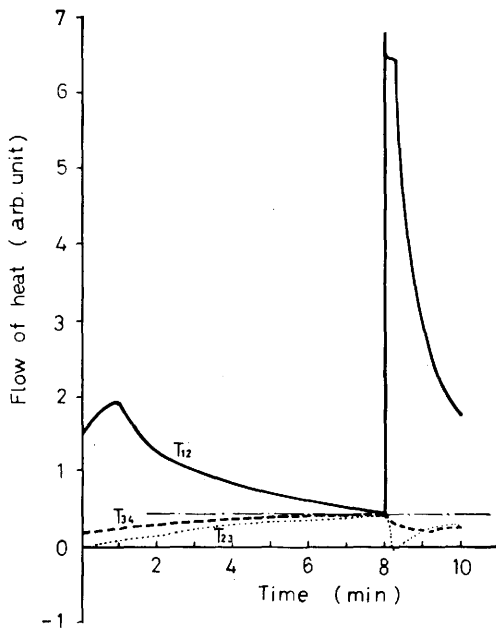


Fig. 5 Variation of flow of heat at several positions

4・2 疑似氷の生成

水の凍結がおこると疑似氷が生ずるので、まづその生成と、疑似氷の内容について検討する。Fig. 3よりX, Y, Z各断面における氷（または疑似氷）の高さの時間変化を描くとFig. 6(a)が得られる。参考として各点での高さの変化速度を同図(b)に示す。

肉眼観測およびFig. 3の温度測定結果から判断すると、いま過冷却状態にある水が瞬間的に相変化をおこして0°Cの水を生じ、かつその氷の生成時間の間には熱移動は殆んど起こらないと仮定することは十分妥当である。そのときはじめ温度 θ_w 、体積 V_w の水から生じ得る0°Cの水の体積 V_0 は水および氷の密度を ρ_w および ρ_{ice} 、水の比熱を c_w とすると次式で与えられる。

$$V_{ice} = -(\rho_w c_w \theta_w / \rho_{ice} L) V_w \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここに L は氷の融解潜熱である。Fig. 3で銅塊付近の部分を考えて $\rho_w = 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_{ice} = 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、 $\theta_w = -6^\circ\text{C}$ 、 $L = 80 \text{ cal/g}$ を用いると、 $V_{ice} = 0.083 V_w$ が得られ、水の体積のうち約8%だけが氷となる。もし凍結時間が著しく短いときは、水を微小部分に区分したとき、隣接部分間の熱移動をも無視することができ

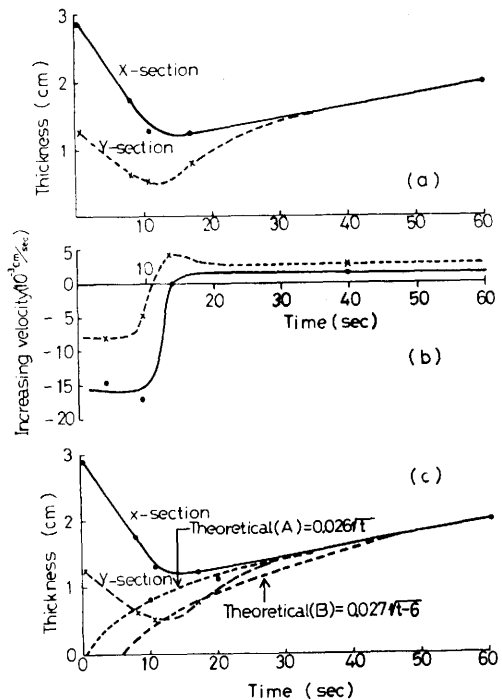


Fig. 6 Variation of thickness and its increasing velocities of quasi-ice

て、結局、過飽和状態にあった水から V_{ice} の氷塊を生ずるのではなくて、非常に小さい氷粒が多数生ずることとなる。そのとき、模式的な水の状態、およびその中の温度分布を考えるとFig. 7(a)から(b)に移ることとなる。この時生じた氷粒が非常に小さいときは、その表面で光の散乱をおこし、したがって全体として光の透過率が減少するので、透明度が落ちることとなる。しかしこのときの光透過率の減少は小さいので、 θ_w が零に近い部分ではそれが観測されず、したがってFig. 3に記した疑似氷の形状は θ_w がかなり大きい値である部分に対応すると思われる。

4・3 疑似氷の変化

疑似氷の内容が上述のような氷微粒子の集合であるとき、それが時間経過とともにどのように変化するかを考える。Fig. 7(b)の状態では、A点に上方から熱が流入して、その部分の水が融解されて消失するから、疑似氷の大きさは小さくなる。B点にある氷粒は強く冷却されるために氷粒は成長し、銅塊表面全面をおおうすい氷の層をつくり、状態は同図(c), (d)にうつる。このような疑似氷の消滅と、真結晶の成長とにより、ついに疑似氷は消滅して(e)の状態が得られ、その

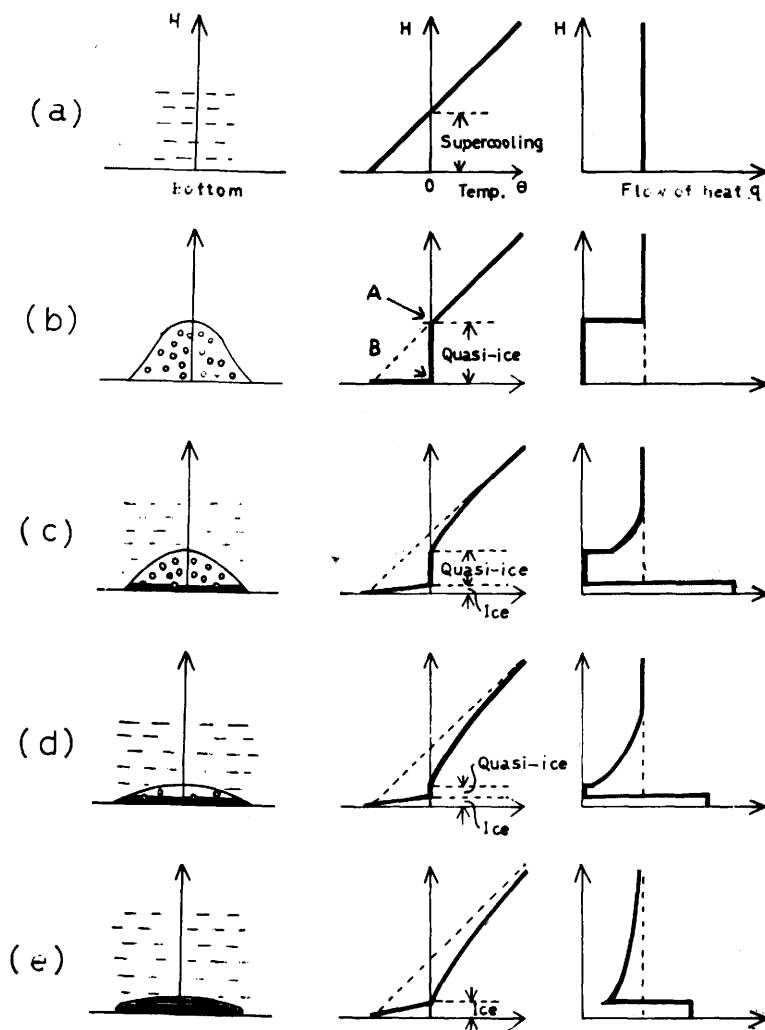


Fig. 7 Model of the formation of quasi-ice and ice

後は真の結晶のみが成長することとなる。

図(b)→(c)→(d)のように凝結晶の表面が融けてゆく速さは次のように推定される。(b)においてA点に流入する熱流 q_i を用いると

$$\frac{dV_m}{dt} = - \frac{q_i}{\rho_w c_w \theta_w} \quad \dots\dots\dots(3)$$

Fig. 1, 2 に示す温度分布より $q_i = 2.5 \times 10^{-8} \text{ cal/sec cm}^2$, $\theta_w = -6^\circ\text{C}$ とすれば $dV_w/dt = 0.42 \times 10^{-8} \text{ cm/sec}$ となる。Fig. 3 において X, Y, Z の各断面における疑似氷の厚さ、およびその成長速度の時間的変化を求めると、Fig. 6 (b) が得られて、疑似氷の形を明確に判別し難いための誤差を考慮に入れたとしても疑似氷の消滅速度は上記の計算値に比して数十倍大きい。

4・2の末尾で述べたように Fig. 3の疑似氷の形状

は θ_w がかなり大きい部分の形状に対応すると思われるので(3)中の θ_w は数分の一程度までは小さくなる可能性がある。他方図(c)の状態では疑似氷の表面付近では温度分布は定常状態から著るしく外れて、図中に示したようになると思われるので、 q_i の値は上の計算値より著るしく小さくなり、1/10倍以下になるであろう。したがって Fig. 6 のような疑似氷の厚さの変化を説明するためには、もっと異なった機構を導入する必要がある、のちに5.で考える。なお Fig. 6 については後に 4・4 でもっと詳しく考察する。

4・4 氷の成長

水の凍結がおこって後17 sec 以後においては疑似氷は全く消滅しており、ふつうの氷が成長するので、この過程について考える。Fig. 7 (e) のような温度分布をもちながら氷が成長するときの熱伝導の解を解析的に表現することは困難である。しかしその熱伝導の特

長、あるいは氷生成量の経時変化の特長を簡単に表現する方法としては、筆者が含水固体からの水蒸発について行なった報告をこの場合にもそのまま適用することができる。

それによると現在考えている程度の薄い氷の層の成長の場合にはパラメーター $s \equiv L/c\theta_w \gg 1$ であるから、上方から氷の層へ流入する熱流を無視することができる。そのとき氷の厚さ H の変化は次式より得られる。

$$\rho_{ice} L dH/dt = \lambda \theta_w / H$$

$t=0$ のとき $H=0$ においてこの式を解くと、次の結果が得られる。

$$H = \sqrt{(2\lambda\theta_w/\rho_{ice}L)t} \quad \dots\dots\dots(4)$$

実さいに実験条件を用いて計算すると

$$H = 0.030\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots(5)$$

これより $t=60\text{sec}$ のとき $H=0.23\text{cm}$ を得る。実験値は 0.20cm であるが、その測定にはかなり誤差があることを考慮すると、両者はよく一致している。

最後に Fig. 3 および Fig. 6 について多少詳細な議論を試みる。冷却用銅塊の表面中央部には温度測定用熱電対が突出していて、Fig. 3 のようになっているが、前に 3 で述べたような構造となっているので、この突出部による余分の冷却作用はあまり大きくないと考えられる。また Fig. 3 で $t=11$, および 60sec における結果もほぼそのように理解して差支えないことを示している。 $t=0\sim 11\text{sec}$ の曲線で中央部が突出しているのは水容器の構造上、その軸上位置がもっとも温度が低いためであり、したがって $t=0$ における疑似氷の曲線は容器内温度分布で 0°C の等温線を示すものと考えることが妥当であり、今後容器内の温度分布についても再検討してこれを確認したい。

また(4)による氷の理論的生長曲線と Fig. 6 (a) に示した観測生長曲線とを比較して Fig. 6 (c) に示す。曲線 A は $t=60\text{sec}$ において観測値と理論値とが一致し、その形式が(4)で与えられるようにした曲線である。このとき $t=10$ および 17sec における Y-断面での氷の厚さの観測値は理論値よりも著るしく小さくなり矛盾が感じられる。これに対して図中の曲線 B は氷の生長が時間おくれ 5sec をともなうものとするほかは曲線 A と同様にして描いたもので、これは観測された氷の厚さとはほぼ一致する。この結果よりすれば、 $t=0$ において疑似氷の生長がおこったのち、約 5sec のおくれをもって氷の生長がはじまることとなるが、これについては今後さらに実験の再現性、観測誤差などを検討して再確認する必要がある、またこれが事実であれば氷の生長がおくれ時間をもつ過程を研究することも重要な課題となる。

5 疑似氷に関する二三の考察

前節で便宜的に疑似氷という言葉を用いてきたが、その内容については触れなかった。もちろん、それを明確にすることは今後の実験にまつとしても、現在まで実験において得られた知識からどの程度の推定が可能であるかをここで論じてみよう。

5.1 疑似氷の生成時間

まず疑似氷は光の透過率が減少することにより認められる。その原因は、氷の微粒子が水中に浮遊するために光の散乱をおこしたためであることを(2)に関連して述べた。その場合には照明に用いた光が可視白色光

であるから粒子の大きさは紫外線限界波長 4000\AA ($4\times 10^{-5}\text{cm}$) よりも短いであろう。いまこれらの粒子は(2)に付ずいて述べたように水のある微小領域内で断熱的に発生したと考えると粒子の大きさが $4\times 10^{-5}\text{cm}$ である場合には水の微小領域の大きさは $50\times 10^{-5}\text{cm}$ となる。熱伝導がこの大きさの距離で有効に使用する時間の見積りとしては水の温度拡散係数が 1.4×10^{-8} であるから $(50\times 10^{-5})^2/4\times 1.4\times 10^{-8}=4.5\times 10^{-5}\text{sec}$ を考えることができる。粒子の大きさがもっと小さい可能性があるので、氷の生長時間は $4.5\times 10^{-5}\text{sec}$ よりも小さいこととなり、もちろん肉眼ではその成長を観測することはできない。

したがって今後過冷却からの氷の成長を観測するには非常に response の速い測定器、たとえば $1\mu\text{sec}$ 以上の分解能をもつ装置を用いる必要がある。またここに得られた疑似氷の生成時間が $4.5\times 10^{-6}\text{sec}$ より小さいので、それを水の relaxation time $6\times 10^{-6}\text{sec}$ と比較すると上述の議論も十分な可能性が考えられよう。

なおこのように微小領域毎に独立して氷粒を生ずるとすれば、その凍結開始を誘起する信号が何らかの形で存在し、その信号の伝達是非常に速やかに過飽和の水の中を伝わることを考える必要がある。

5.2 疑似氷の消滅機構

前節で疑似氷の消滅を簡単に水中の熱伝導として説明し得ないことを述べたので、他の消滅機構を考える必要がある。疑似氷の実さいの構造自身が不明である今の段階ではこれについて正しい解釈を与えることはできないが、次の2つのものを考えることは今後実験をすすめる上にも参考となるであろう。

第1に微小氷粒が水中に浮かんでいる状態を微小水滴が空中に浮遊している状態に対比させて考える。後者について水の蒸気圧力が水滴の半径に依存するため、大小2つの水滴が近傍にあるとき、小水滴は蒸発して消失し、大水滴が大きく成長することはよく知られている。現在の問題も同様に考えて、微小氷粒はだんだん大きい氷粒に吸収され、最後には銅板上の氷塊に吸収されてしまうと考えることができよう。

もしこの現象を理論的に扱おうことができるならば次のように考えられよう。それは分子が水中にある場合の自由エネルギーの値を基準として、水分子の自由エネルギーを表現することとすれば、それは相互に結合することによって自由エネルギーが減少するような性質をもつものであり、全体としては最初いろいろの自由エネルギーをもつ水分子が水中を拡散しながら相

互の結合によって次第に自由エネルギーが減少して、最終的に銅板表面の水塊に吸差されてもっとも自由エネルギーの低い状態に落ち着く現象である。したがって換言すれば自由エネルギーの拡散と粒子の衝突による結合濃度とを中心にした model をつくって議論することができよう。

第2に多分に現象論的なモデルとして銅板上の水塊から、各微小水粒子に long range の力が作用し、それぞれの粒子は指数的に銅板に近づいて、最終的に合体すると考えるのである。すなわち

$$\dot{H} = -\lambda H$$

とすると

$$H = H_0 \exp(-\lambda t) \quad \dots\dots\dots(6)$$

が得られる。Fig. 6(c)において真の氷の生長曲線が $t=60\text{sec}$ のとき(5)に合致するものとすれば $H=0.026\sqrt{t}$ が得られる。疑似氷を含めた氷の厚さは以上両式の和として表わされるものとすれば Fig. 6(c)を参照して次式で与えられることがわかる。

$$H = 0.29\exp(-t/6) + 0.026\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots(7)$$

今後第1のモデルによる疑似氷の大きさ変化の計算が実行されるならば、この λ の値も分子論的に明らかにすることができると思われる。

6 結 語

過冷却された水の凍結現象をしらべて次のことを述

べた。

(1) 過冷却された水が凍結するときは瞬間的に凍結が完了する。そのとき過冷却された水は微小領域毎に独立して凍結し、各領域ではその過冷却された熱量分に対応する量の氷を生ずる。その結果過冷却されていた部分では凍結完了後は 0°C の水の中に微小氷粒が浮遊した状態となって光散乱現象をおこすことが推論される。この状態を疑似氷と名付けた。疑似氷の生成される時間は $45\mu\text{sec}$ 以下、微小領域の大きさは 500μ 以下であることも推論した。

(2) 冷却棒の表面に生じた疑似氷と真の氷とをふくめた厚さ H の時間的变化は次式で近似される。

$$H = 0.29\exp(-t/6) + 0.026\sqrt{t}$$

このうち右辺第1項が疑似氷の大きさ変化に対応するもので、それは単なる熱伝導で計算される速さよりも著るしく速やかに変化するので、疑似氷の内部で何らかの消滅機構が存在すると思われ、それについても考察を試みた。第2項は真の氷の大きさに対応するもので、熱伝導より計算される値とほぼ一致する。

この現象は観測することが非常に困難であるが、今後実験法の改良を行なったり、また容器内温度分布を求めることによってこの現象をかなり明らかにすることができると思われる。

(昭和45年4月15日受理)